

МОДЕЛИРОВАНИЕ И СИНТЕЗ ИК-КРИСТАЛЛОВ С ПРОЯВЛЕНИЕМ РАЗМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ В НАНОСТРУКТУРЕ

Е.А. Корсакова, Л.В. Жукова

*ФГАУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург*

Кристаллы на основе твердых растворов галогенидов металлов принято рассматривать, в первую очередь, как дефектные. Как и в случае с нанокompозитами, кристаллы сложного состава на основе твёрдых растворов галогенидов серебра и одновалентного таллия имеют несколько видов нанодефектов (ассоциаты нульмерных дефектов, одномерные и двумерные дефекты), которые определяют основные эксплуатационные свойства – в данном случае диапазон пропускания, механические и сцинтилляционные свойства. При ассоциации таких дефектов в кристаллах образуются сложные дефекты, размер которых вместе с релаксированной областью матрицы составляет несколько элементарных ячеек, т.е. отвечает нанообъектам. Именно поэтому подобные кристаллы можно рассматривать как нанокompозиты.

Целью работы является исследование диаграммы фазовых равновесий кристалл-расплав в системе $\text{AgBr} - \text{TlI}$ и выращивание нанодефектных кристаллов $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Br}_y\text{I}_{1-y}$, $\text{Ag}_x\text{Tl}_{1-x}\text{Cl}_y\text{I}_z\text{Br}_{1-y-z}$.

В процессе синтеза шихты из исходных компонентов получают однофазные твердые растворы задаваемого состава в виде поликристаллов. Из шихты выращивают монокристаллы методом Бриджмена с использованием аксиальной низкочастотной вибрации расплава. Следует отметить, что в процессе роста удается равномерно распределить по высоте и радиусу растущего кристалла компоненты AgCl , AgBr , TlI в указанных системах: во-первых, за счет получения шихты гидрохимическим методом в виде гомогенного однофазного высокочистого твёрдого раствора задаваемого состава, а во-вторых, за счет низкочастотной аксиальной вибрации расплава, которая обеспечивает дополнительно равномерное распределение компонентов на фронте

кристаллизации, удаление газовых примесей и уменьшение величины диффузионного слоя. Таким образом, мы получаем твёрдые растворы на основе галогенидов серебра и йодида таллия (I), в которых образуются точечные дефекты с размером зерна 1,5 - 3 нм, что определяет эксплуатационные свойства (размер зерна зависит, как уже отмечалось, от искажения кристаллографических плоскостей).

Нами разработано новое поколение ИК-кристаллов для спектрального диапазона 0,4 – 40,0 мкм на основе твердых растворов галогенидов серебра:

- кристаллы системы AgBr – TII;
- кристаллы системы AgCl – AgBr, легированные йодидом одновалентного таллия, а также легированные РЗЭ.

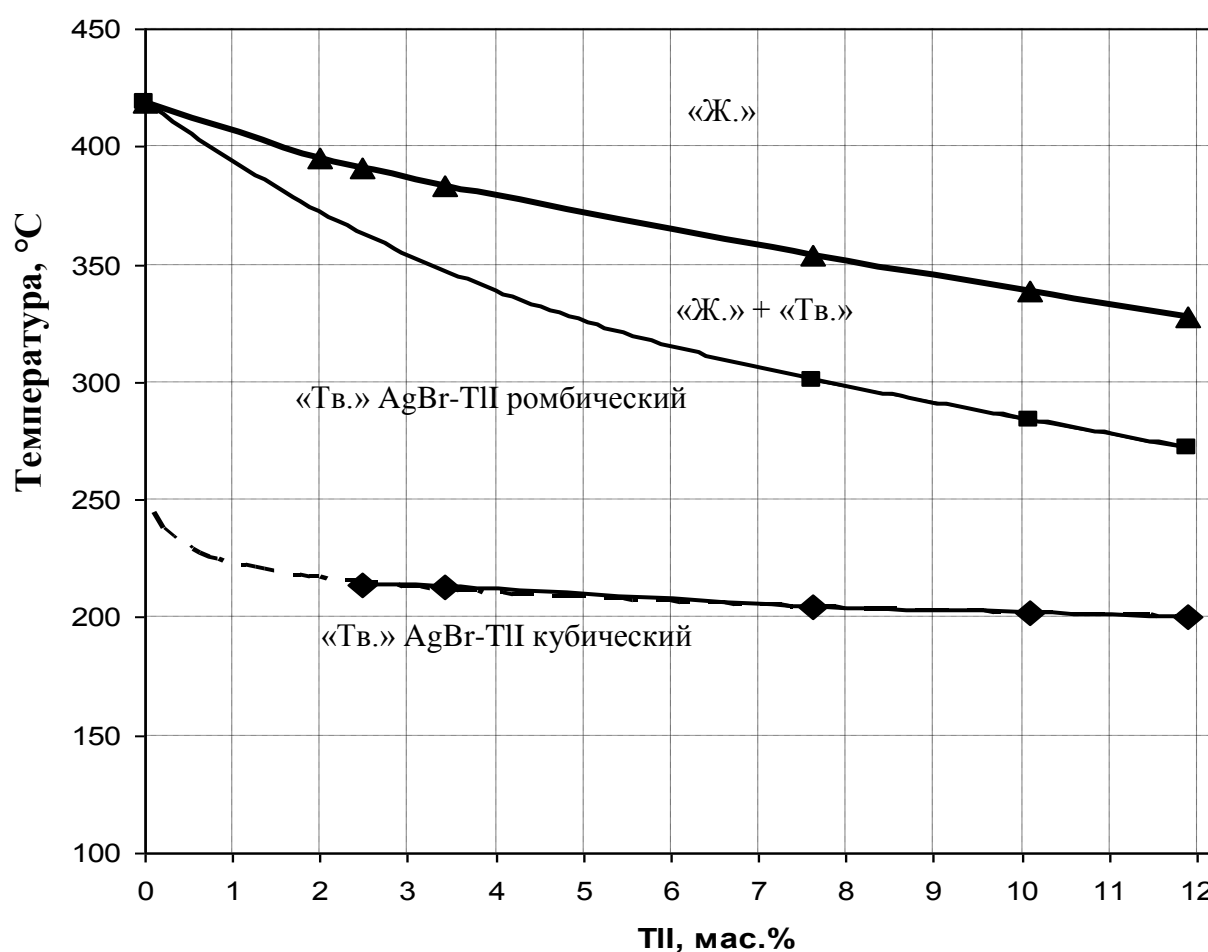


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы AgBr-TII

Выполнено термодинамическое исследование диаграммы фазового равновесия системы AgBr-TlI с целью разработки более фотостойких и твердых с большим показателем преломления ИК-кристаллов, по сравнению с кристаллами AgCl-AgBr. Методами ДТА и РСА изучен фрагмент диаграммы данной системы и установлено образование твердых растворов замещения с содержанием TlI до 12 мас. % в AgBr (рис. 1).

Имеется область существования твёрдых растворов двух типов, отличающихся кристаллической структурой. Полиморфное превращение происходит при 200°C. Для подтверждения образования твердых растворов в системе AgBr - TlI использовали рентгеноструктурный анализ (рис.2).

При легировании системы AgCl –AgBr йодидом одновалентного таллия либо при получении твердых растворов AgBr-TlI, происходит образование твёрдых растворов с ограниченной взаимной растворимостью. Об этом говорит достаточно большое различие в ионных радиусах Tl⁺ и Ag⁺ - 24 %.

В предельном случае, когда концентрация TlI увеличивается, кристаллы вырастают блочными, в них могут присутствовать фазы TlI либо AgBr.

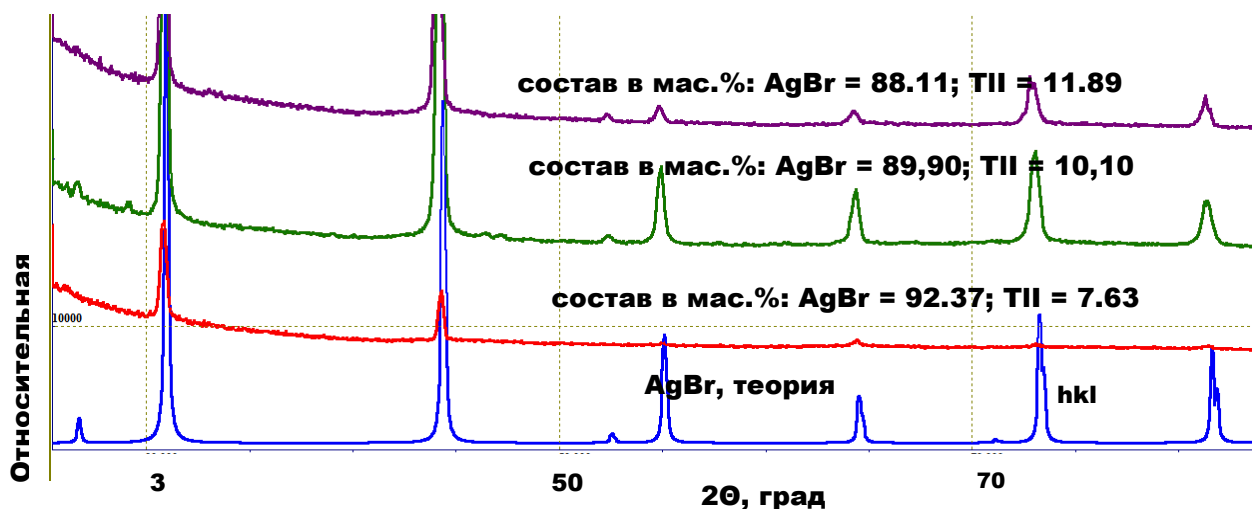


Рис. 2. Дифрактограммы AgBr и твёрдых растворов AgBr – TlI

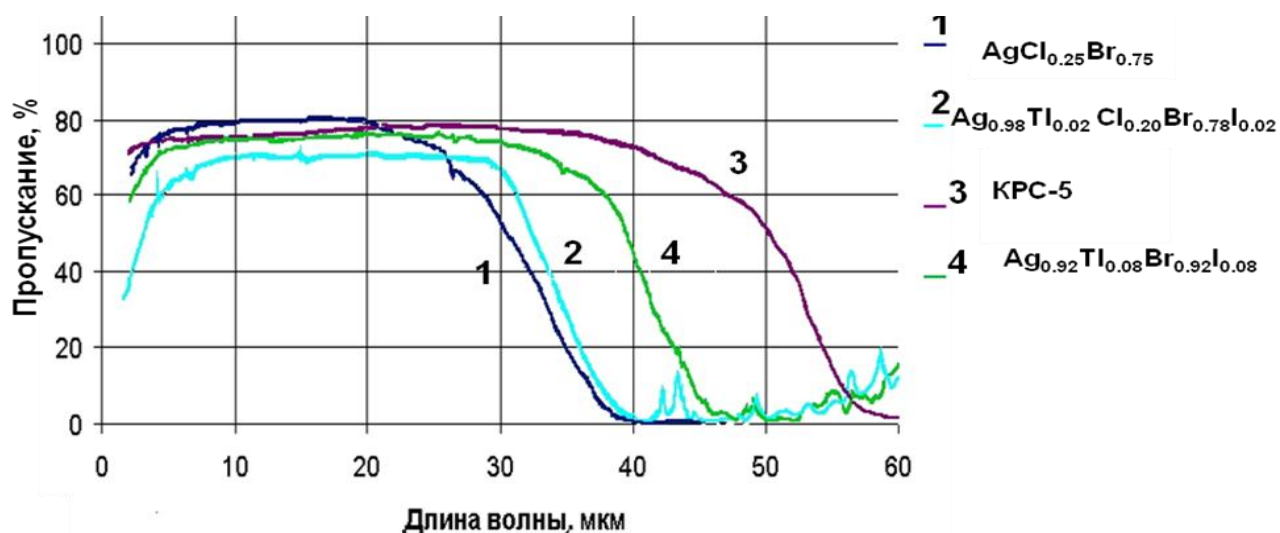


Рис. 3. Спектральное пропускание кристаллов ($h = 3$ мм)

В кристаллах на основе твёрдых растворов $\text{AgBr} - \text{TI}$ и $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, легированных TI , за счёт присутствия TI , увеличены фотостойкость, показатель преломления, твёрдость, плотность, расширен диапазон прозрачности по сравнению с твердыми растворами на основе системы $\text{AgCl} - \text{AgBr}$ (рис. 3), а изготовленные на их основе двухслойные световоды имеют более чёткую границу раздела сердцевина – оболочка, что очень важно при изготовлении PCF волокон, в том числе с увеличенным полем моды, т.е. можно спроектировать и изготавливать одномодовые ИК-световоды с предельно низкими оптическими потерями в широком спектральном диапазоне (2-40 мкм). Кроме того, новые, разработанные нами кристаллы проявляют и сцинтилляционные свойства.

В кристаллах на основе твёрдых растворов $\text{AgBr} - \text{TII}$ и $\text{AgCl} - \text{AgBr}$, легированных ТII, за счёт присутствия ТII, увеличены фотостойкость, показатель преломления, твёрдость, плотность, расширен диапазон прозрачности по сравнению с твердыми растворами на основе системы AgCl-AgBr (рис. 3), а изготовленные на их основе двухслойные световоды имеют более чёткую границу раздела сердцевина – оболочка, что очень важно при изготовлении PCF волокон, в том числе с увеличенным полем моды, т.е. можно спроектировать и изготавливать одномодовые ИК-световоды с предельно низкими оптическими потерями в широком спектральном диапазоне (2-40 мкм). Кроме того, новые, разработанные нами кристаллы проявляют и сцинтилляционные свойства.